

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-085888

(43)Date of publication of application : 31.03.1995

(51)Int.Cl.

H01M 10/40  
H01M 4/58

(21)Application number : 05-231573

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 17.09.1993

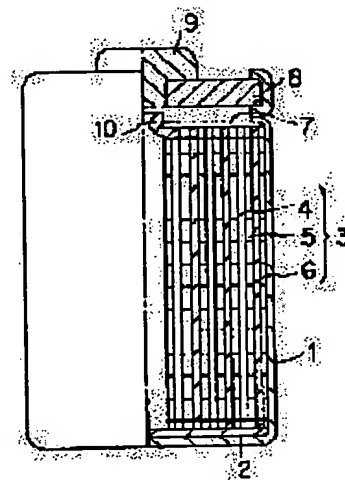
(72)Inventor : TAKAMI NORIO  
SATOU ASAKO  
OSAKI TAKAHISA

## (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a lithium secondary battery having excellent high temperature performance, storage performance, rate characteristic and cycle lifetime by improving nonaqueous electrolyte.

**CONSTITUTION:** A lithium secondary battery is provided with a positive electrode 4, a negative electrode 6, which includes lithium metal and carbonaceous material, which stores and emits lithium ion, and chalcogen compound or light metal, and nonaqueous electrolyte. The nonaqueous electrolyte has the composition that 0.1–3mole/l of imide group lithium salt expressed with a formula  $\text{Li}(\text{CnX}_{2n+1}\text{Y})_2\text{N}$  (X means halogen, n means integral number in a range of 1–4, and Y means CO group or SO<sub>2</sub> group) is dissolved in the nonaqueous solvent, obtained by mixing at least one kind of solvent selected among ethylenecarbonate and propylenecarbonate at 10–80volume % and at least one kind solvent selected among diethoxyethane, chain carbonate and acenitril at 20–90volume %.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3311104

[Date of registration]

24.05.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3311104号

(P3311104)

(45) 発行日 平成14年 8 月 5 日 (2002. 8. 5)

(24) 登録日 平成14年 5 月 24 日 (2002. 5. 24)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40  
4/02  
4/58

H 0 1 M 10/40  
4/02  
4/58

A  
D

請求項の数 2 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平5-231573

(22) 出願日 平成 5 年 9 月 17 日 (1993. 9. 17)

(65) 公開番号 特開平7-85888 JP-A-7-85888

(43) 公開日 平成 7 年 3 月 31 日 (1995. 3. 31)

審査請求日 平成12年 2 月 9 日 (2000. 2. 9)

(73) 特許権者 000003078

株式会社東芝  
東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号

(72) 発明者 高見 則雄  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地  
株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 佐藤 麻子  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地  
株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 大崎 隆久  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地  
株式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100058479  
弁理士 鈴江 武彦

審査官 青木 千歌子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極と、負極と、非水電解液とを具備したリチウム二次電池において、

前記負極は、メソフェーズピッチを原料とし、硫黄の含有量が 1000 ppm 以下 (0 ppm を含む) の炭素質物を含み、かつ前記非水電解液は、エチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートから選ばれる少なくとも 1 種以上の溶媒 10~80 体積%とジエトキシエタン、鎖状カーボネートおよびアセトニトリルから選ばれる少なくとも 1 種以上の溶媒 20~90 体積%とを混合した非水溶媒に式  $Li(C_nX_{2n+1}Y)_2N$  (ただし X はハロゲン、n は 1~4 の整数、Y は CO 基または SO<sub>2</sub> 基を示す) で表されるイミド系リチウム塩を 0.1~3 モル/l 溶解したものからなることを特徴とするリチウム二次電池。

2

【請求項 2】 正極と、負極と、非水電解液とを具備したリチウム二次電池において、

前記負極は、メソフェーズピッチを原料とし、硫黄の含有量が 1000 ppm 以下 (0 ppm を含む) の炭素質物を含み、かつ前記非水電解液は、γ-ブチロラクトン 10~80 体積%と環状カーボネート、鎖状カーボネート、ジエトキシエタン、環状エーテルおよびアセトニトリルから選ばれる少なくとも 1 種以上の溶媒 20~90 体積%とを混合した非水溶媒に式  $Li(C_nX_{2n+1}Y)_2N$  (ただし X はハロゲン、n は 1~4 の整数、Y は CO 基または SO<sub>2</sub> 基を示す) で表されるイミド系リチウム塩を 0.1~3 モル/l 溶解したものからなることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム二次電池に関し、特に非水電解液を改良し、優れた電池特性を示すリチウム二次電池に係わる。

#### 【0002】

【従来の技術】近年、負極活物質としてリチウムを用いた非水電解質電池は高エネルギー密度電池として注目されている。例えば、正極活物質に二酸化マンガン ( $\text{MnO}_2$ )、フッ化炭素 [ $(\text{CF}_2)_n$ ]、塩化チオニル ( $\text{SOCl}_2$ ) 等を用いた一次電池は、既に電卓、時計の電源やメモリのバックアップ電池として多用されている。

【0003】さらに、近年、VTR、通信機器などの各種の電子機器の小型、軽量化に伴いそれらの電源として高エネルギー密度の二次電池の要求が高まっている。このような要求に対応してリチウムを負極活物質とするリチウム二次電池の研究が活発に行われている。

【0004】リチウム二次電池は、リチウムからなる負極と、炭酸プロピレン (PC)、1, 2-ジメトキシエタン (DME)、 $\gamma$ -ブチロラクトン ( $\gamma$ -BL)、テトラヒドロフラン (THF) 等の非水溶媒中に  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$  等のリチウム塩を溶解した非水電解液やリチウムイオン伝導性固体電解質と、主に  $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{MnO}_2$  等のリチウムとの間でポケミカル反応する化合物からなる活物質を含む正極を備えた構成のものが研究されている。

【0005】しかしながら、前記構成のリチウム二次電池は現在まだ実用化されていない。この主な理由は、充放電効率が低く、しかも充放電が可能な回数 (サイクル寿命) が短いためである。この原因は、負極のリチウムと非水電解液との反応によるリチウムの劣化によるところが大きいと考えられている。すなわち、放電時にリチウムイオンとして非水電解液中に溶解したリチウムは、充電時に前記非水電解液から析出する際に前記電解液に含まれる非水溶媒と反応して表面が一部不活性化される。その結果、充放電を繰り返していくとデンドライド状 (樹枝状) や小球状にリチウムが析出し、さらにはリチウムが負極の集電体より離脱するなどの現象が生じる。

【0006】このようなことから、例えばコークス、樹脂焼成体、炭素繊維、熱分解気相炭素のようなリチウムを吸蔵・放出する炭素質物を含む負極を備えたリチウム二次電池が提案されている。前記負極を備えたリチウム二次電池は、リチウムと非水電解液との反応、さらにはデンドライド析出を抑制して負極特性の劣化を改善することが可能である。

【0007】前記炭素質物を含む負極は、主に炭素原子からなる六角網面層が積み重なった構造 (黒鉛構造) の部分、特にそれらの前記六角網面層間の部分でリチウムイオンの出入りが生じて充放電がなされるものと考えられ

ている。したがって、リチウム二次電池の負極としてはある程度黒鉛構造の発達した炭素質物を用いる必要がある。しかしながら、黒鉛化の進んだ巨大結晶を粉末化した炭素質物を含む負極は非水電解液を分解するため、電池の容量、及び充放電効率を低下させる。特に、前記負極を備えたリチウム二次電池を高電流密度で作動させると、容量、充放電、放電時の電圧が著しく低下する。また、充放電サイクルが進むに従い前記炭素質物の結晶構造あるいは微細構造が崩れ、リチウムの吸蔵・放出能力が劣化するためサイクル寿命が低下される。

【0008】また、黒鉛化の進んだ炭素繊維を粉末にしたものを含む負極は巨大結晶の粉末化した炭素質物を含む負極と同様に非水電解液を分解するため、負極としての性能が大幅に低下するなどの問題点を有する。

【0009】一方、正極にはリチウムコバルト酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ )、リチウムニッケル酸化物 ( $\text{LiNiO}_2$ )、リチウムマンガン酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) 等を用いることによって、4Vの高電圧が得られる。このため、非水電解液は4V以上の高電圧で分解しない電解質と非水溶媒を選択する必要がある。

【0010】従来より電解質としては、六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、ホウフッ化リチウム ( $\text{LiBF}_4$ ) が主に用いられているが、化学的安定性が低いために高温作動 (40℃以上) 性能、貯蔵性能、サイクル寿命等の点で問題があった。また、非水溶媒としてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトンまたはジエチルカーボネート等の耐酸化還元性に優れた溶媒が選択されている。しかしながら、これらの非水溶媒は導電率が低いことや前記  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$  を溶解して調製された非水電解液は化学的安定性に劣るという問題があった。中でも  $\gamma$ -ブチロラクトンを用いると高温作動 (40℃以上) 性能、貯蔵性能、サイクル寿命の低下が著しくなるという問題があった。

【0011】したがって、前記電解質は化学的安定性に優れ、かつ前記電解質を非水溶媒で溶解した非水電解液は高導電率と耐酸化還元性に優れ、さらに引火点が高く、毒性がなく安全性が高いことが必要である。また、非水電解液は負極材料である単素質物との反応性が低く、リチウムイオンの吸蔵・放出の可逆性が高いことが必要である。

【0012】このようなことから、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$  などの電解質に代わる化学的安定性の高い電解質としてビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム [ $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ] が特開昭 59-14263号公報、J. Electrochem. Soc., に開示されている。さらに、前記電解質を溶解する溶媒としてテトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン、プロピレンカーボネート、エチルカーボネート、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソランの単独または混合溶

媒が知られている。しかしながら、前記  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  と前記溶媒からなる非水電解液は 4 V の高温下で酸分解し易いため、前述した正極材料である  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  と反応すること、負極材料である炭素質物で還元分解されること、導電率が低いこと等の問題があった。その結果、化学安定性が改善されるものの、二次電池のサイクル寿命やレート特性が低下する。

#### 【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、非水電解液を改良することにより高温性能、貯蔵性能、レート特性およびサイクル寿命の優れたリチウム二次電池を提供しようとするものである。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】本発明に係るリチウム二次電池は、正極と、負極と、非水電解液とを具備したリチウム二次電池において、前記負極は、メソフェーズピッチを原料とし、硫黄の含有量が 1000 ppm 以下 (0 ppm を含む) の炭素質物を含み、かつ前記非水電解液は、エチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートから選ばれる少なくとも 1 種以上の溶媒 10～80 体積%とジエトキシエタン、鎖状カーボネートおよびアセトニトリルから選ばれる少なくとも 1 種以上の溶媒 20～90 体積%とを混合した非水溶媒に式  $\text{Li}(\text{C}_n\text{X}_{2n-1}\text{Y})_2\text{N}$  (ただし X はハロゲン、n は 1～4 の整数、Y は CO 基または  $\text{SO}_2$  基を示す) で表されるイミド系リチウム塩を 0.1～3 モル/l 溶解したものであることを特徴とするものである。

【0015】本発明に係る別のリチウム二次電池は、正極と、負極と、非水電解液とを具備したリチウム二次電池において、前記負極は、メソフェーズピッチを原料とし、硫黄の含有量が 1000 ppm 以下 (0 ppm を含む) の炭素質物を含み、かつ前記非水電解液は、γ-ブチロラクトン 10～80 体積%と環状カーボネート、鎖状カーボネート、ジエトキシエタン、環状エーテルおよびアセトニトリルから選ばれる少なくとも 1 種以上の溶媒 20～90 体積%とを混合した非水溶媒に式  $\text{Li}(\text{C}_n\text{X}_{2n-1}\text{Y})_2\text{N}$  (ただし X はハロゲン、n は 1～4 の整数、Y は CO 基または  $\text{SO}_2$  基を示す) で表されるイミド系リチウム塩を 0.1～3 モル/l 溶解したものであることを特徴とするものである。

【0016】以下、本発明に係るリチウム二次電池 (例えば円筒形リチウム二次電池) を図 1 を参照して詳細に説明する。例えばステンレスからなる有底円筒状の容器 1 は、底部に絶縁体 2 が配置されている。電極群 3 は、前記容器 1 内に収納されている。前記電極群 3 は、正極 4、セパレータ 5 及び負極 6 をこの順序で積層した帯状物を前記負極 6 が外側に位置するように渦巻き状に巻回した構造になっている。前記セパレータ 5 は、例えば合成樹脂製不織布、ポリエチレン多孔質フィルム、ポ

リプロピレン多孔質フィルムから形成されている。

【0017】前記容器 1 内には、電解液が収容されている。中央部が開口された絶縁紙 7 は、前記容器 1 内の前記電極群 3 の上方に載置されている。絶縁封口板 8 は、前記容器 1 の上部開口部に配置され、かつ前記上部開口部付近を内側にかしめ加工することにより前記封口板 8 は前記容器 1 に液密に固定されている。正極端子 9 は、前記絶縁封口板 8 の中央には嵌合されている。正極リード 10 の一端は、前記正極 4 に、他端は前記正極端子 9 にそれぞれ接続されている。前記負極 6 は、図示しない負極リードを介して負極端子である前記容器 1 に接続されている。

【0018】次に、前記正極 4、前記負極 6 および前記非水電解液の構成について具体的に説明する。

#### 1) 正極 4 の構成

前記正極 4 は、例えば活物質に導電剤および結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を集電体に塗布、乾燥して薄板状にすることにより作製される。

【0019】前記活物質は、コバルト、ニッケル、マンガ、バナジウム、チタン、モリブデンおよび鉄の群から選ばれる少なくとも 1 種以上の金属を主体とし、かつリチウムを含む金属化合物を用いることが好ましい。前記金属化合物としては、例えば二酸化マンガ、リチウムマンガ複合酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物、リチウム含有コバルト化合物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウムを含むバナジウム酸化物、二硫化チタンまたは二硫化モリブデンなどのリチウム含有カルコゲン化合物等を挙げることができる。これらの金属化合物の中で、リチウムコバルト酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ )、リチウムニッケル酸化物 ( $\text{LiNiO}_2$ )、リチウムマンガ酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) は、4 V の高電圧が得られるために好ましい。

【0020】前記導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR) 等を用いることができる。

【0021】前記集電体としては、例えば厚さが 10～40  $\mu\text{m}$  のアルミニウム箔、ステンレス箔、ニッケル箔等を用いることが好ましい。

#### 2) 負極 6 の構成

前記負極 6 は、例えばリチウム金属、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物、リチウムイオンを吸蔵・放出するカルコゲン化合物、またはリチウムイオンを吸蔵・放出する軽金属を含む。前記負極材料として炭素質物またはカルコゲン化合物を用いた場合には、前記負極材料を結着剤と共に適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を集電体に塗布、乾燥して薄板状にすることにより作製され

る。特に、前記炭素質物は負極6を作製した状態で5～20mg/cm<sup>2</sup>の範囲で含有することが好ましい。

【0022】前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)等を用いることができる。

【0023】前記リチウムイオンを吸蔵・放出するカルコゲン化合物としては、例えば二硫化チタン(TiS<sub>2</sub>)、二硫化モリブデン(MoS<sub>2</sub>)、セレン化ニオブ(NbSe<sub>3</sub>)等を挙げることができる。

【0024】前記リチウムイオンを吸蔵・放出する軽金属としては、例えばアルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム合金、リチウム合金等を挙げることができる。前記リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物は、以下に説明する(2-1)～(2-3)のものを用いることができる。ただし、炭素質物を決定するための示差熱分析、La、d<sub>002</sub>、Lcおよび強度比P<sub>101</sub>/P<sub>100</sub>の測定、定義は、次の通りである。

【0025】(a) 示差熱分析の値は、昇温速度10℃/分、試料重量3mg、空気中の条件で測定した

(b) X線回折による測定データの全てCuKαをX線源、標準物質に高純度シリコンを使用した。La、d<sub>002</sub>、Lcは各回折ピークの位置、及び半値幅から求めた。算出方法としては、半値幅中点法を用いた。

【0026】(c) a軸方向の結晶子の長さLaおよびc軸方向の結晶子の長さLcは、シェラーの式の形状因子であるKが0.89とした時の値である。

(d) X線回折による(101)回折ピークP<sub>101</sub>と(100)回折ピークP<sub>100</sub>の強度比P<sub>101</sub>/P<sub>100</sub>とは、ピークの高さ比から求めたものである。

【0027】(2-1)炭素質物

この炭素質物は、示差熱分析による発熱ピークが700℃以上、好ましくは800℃以上、さらに好ましくは840℃以上に有する。示差熱分析による発熱ピークの値は、炭素質物の炭素-炭素間の結合力の尺度となるものである。この範囲に発熱ピークを有する炭素質物は、黒鉛構造が適度に発達しており、黒鉛構造における六角網面層の層間へリチウムイオンが可逆的に吸蔵・放出される性質を示す。また、非水溶媒に対し活性な無定型炭素が少ない炭素質物であると考えられる。

【0028】前記発熱ピークが700℃未満にしか存在しない炭素質物は、黒鉛構造が未発達の炭素質物が炭素質物中に混在するため、リチウムイオンの黒鉛構造における六角網面の層間への可逆的な吸蔵・放出が少ないものと考えられる。また、非水溶媒に対し活性な無定型炭素からなる微粉末が多く存在し、非水溶媒が還元分解されやすくなると考えられる。

【0029】前記発熱ピークが700℃未満にしか存在

しない炭素質物は、黒鉛構造が未発達の炭素質物が炭素質物中に混在するため、リチウムイオンの黒鉛構造における六角網面の層間への可逆的な吸蔵・放出が少ないものと考えられる。また、非水溶媒に対し活性な無定型炭素からなる微粉末が多く存在し、非水溶媒が還元分解されやすくなると考えられる。

【0030】前記炭素質物は、黒鉛構造のX線回折による(101)回折ピークP<sub>101</sub>と(100)回折ピークP<sub>100</sub>の強度比P<sub>101</sub>/P<sub>100</sub>が0.7～2.2であることが必要である。特に、前記強度比P<sub>101</sub>/P<sub>100</sub>が0.8～1.8である炭素質物は電池容量、充放電効率およびサイクル寿命をより向上できることから好ましい。

【0031】前記強度比P<sub>101</sub>/P<sub>100</sub>が前記範囲の炭素質物は、黒鉛構造が適度に発達しており、かつ黒鉛構造において積み重なった六角網面層が互いに適度なずれ、ねじれ、角度を有しているものと考えられる。このように積み重なった六角網面層が互いに適度なずれ、ねじれ、角度を有していると、六角網面層の層間においてリチウムイオンの拡散がしやすくなり、多くのリチウムイオンが可逆的に吸蔵・放出される性質を示す。また、前記構成の炭素質物はリチウムイオンの層間への吸蔵・放出に伴う黒鉛構造の崩れが生じ難い。リチウムイオンの層間への吸蔵・放出により黒鉛構造が崩れると、リチウムイオンの吸蔵・放出量が減少すると共に、非水溶媒に対し活性な面が生じて前記非水溶媒が還元分解され易くなる。また、崩れた微細な結晶も同様に前記非水溶媒を還元分解する。

【0032】前記強度比P<sub>101</sub>/P<sub>100</sub>が2.2を越えた炭素質物は、黒鉛構造(例えば天然黒鉛など)が発達し、六角網面層間のずれ、ねじれ、角度が少ないものになる。このような炭素質物は、特に例えば0.5mA/cm<sup>2</sup>以上のようなハイレートの充放電条件においてリチウムイオンの吸蔵・放出量がかえって減少する。また、前記構成の炭素質物はその表面が非水溶媒に対して活性である。このため、前記非水溶媒は前記炭素質物により還元分解され易く、リチウム二次電池の容量、充放電効率、及びサイクル寿命特性が低下する。

【0033】一方、前記強度比P<sub>101</sub>/P<sub>100</sub>が0.7未満の炭素質物は、黒鉛構造が未発達のものが多く混在し、六角網面層間のずれ、ねじれ、角度が大きくなり過ぎたものになる。このため、前記構成の炭素質物はリチウムイオンの六角網面層の層間への可逆的な吸蔵・放出が少なく、リチウム二次電池の容量、充放電効率、及びサイクル寿命特性が低下する。

【0034】前記炭素質物は、前述した特性を有する他に、さらに以下に説明する(1)～(8)の特性を有することが好ましい。

(1) X線回折により得られる(110)面の回折ピークによる黒鉛構造のa軸方向の結晶子の平均長さLaが2

10

20

30

40

50

0~100nm、より好ましくは40~80nmである炭素質物。なお、炭素質物の黒鉛構造におけるa軸面の形状は長方形であることが好ましい。

【0035】前記範囲のLaを有する炭素質物は、黒鉛構造が適度に発達しており、かつ結晶子のa軸方向の長さが適度であるため、リチウムイオンが六角網面層の層間に拡散しやすくなる。また、前記構成の炭素質物はリチウムイオンの出入りするサイトが多くなり、リチウムイオンがより多く吸蔵・放出できる性質を示す。

【0036】前記Laが100nmを越えた炭素質物は、巨大結晶となり、リチウムイオンが六角網面層の層間へ拡散し難くなり、リチウムイオンの吸蔵・放出を確保することが困難になる。また、前記炭素質物の表面は非水溶媒に対して活性であるため、前記非水溶媒を還元分解し易くさせる。一方、前記Laが20nm未満の炭素質物は、黒鉛構造が未発達の炭素質物が多く混在するため、リチウムイオンの六角網面層の層間への可逆的な吸蔵・放出が低下する恐れがある。

【0037】(2) X線回折により得られる(002)面の平均面間隔 $d_{002}$ が0.370nm以下、より好ましくは0.340nm以下である炭素質物。特に、前記平均面間隔 $d_{002}$ が0.3358~0.3440nm、より好ましくは0.3359~0.3380nm、さらに好ましくは0.3370~0.3380nmである炭素質物が望ましい。

【0038】前記範囲の平均面間隔 $d_{002}$ を有する炭素質物は、六角網面層の層間の間隔がリチウムイオンのスムーズな六角網面層の層間への吸蔵・放出反応に適している。

【0039】前記平均面間隔 $d_{002}$ が0.370nmを越える炭素質物は、容量が低く、かつ充放電時の過電圧が大きくなり急速充放電性能が低下する傾向がある。また電池の放電時の電圧の平坦性が低くなる等の電池性能が低下する傾向がある。

【0040】(3) X線回折により得られるc軸方向の結晶子の大きさLcが15nm以上、より好ましくは20~100nmである炭素質物。前記範囲のLcを有する炭素質物は、黒鉛構造が適度に発達し、リチウムイオンが多く可逆的に吸蔵・放出される性質を示す。

【0041】(4) 前記LaとLcの比La/Lcの値が1.3~2.5の範囲である炭素質物。前記La/Lcが1.3未満の炭素質物は、リチウムイオンが炭素層間に入り出ることができるサイトが減少するため負極容量が低下する恐れがある。一方、前記La/Lcが2.5を越える炭素質物はリチウムイオンの吸蔵・放出に伴う過電圧が大きくなり、急速充放電性能が低下する恐れがある。

【0042】(5) 炭素質物を構成する黒鉛構造と、乱層構造の比率の尺度としては、アルゴンレーザ(波長514.5nm)を光源として測定された炭素質物のラマン

マンスペクトルには、1360 $\text{cm}^{-1}$ 付近に現れる乱層構造に由来するピークと、1580 $\text{cm}^{-1}$ 付近に現れる黒鉛構造に由来するピークが存在する。そのピーク強度比、すなわち前記アルゴンレーザラマンスペクトル(波長414.5nm)における1580 $\text{cm}^{-1}$ のピーク強度(R2)に対する1360 $\text{cm}^{-1}$ のピーク強度(R1)の比R1/R2の値が、0.7以下の炭素質物が好ましい。

【0043】(6) 真密度が2.15 $\text{g}/\text{cm}^3$ 以上の炭素質物。なお、前記真密度は前記炭素質物の黒鉛化の度合を示す尺度になる。

(7) 硫黄の含有量が0~1,000ppmである炭素質物。

【0044】前記範囲の硫黄を含むかまたは硫黄を含まない炭素質物は、リチウムイオンの吸蔵・放出量が増加され、かつ非水溶媒の還元分解を低減する。これは、示差熱分析で700℃以上に発熱ピークを示す黒鉛構造がある程度発達した炭素質物においては、硫黄の含有量が1,000ppm以下(0ppmを含む)であると、黒鉛構造の欠陥が少なく、結果として黒鉛構造の崩れが生じ難く、かつリチウムイオンの吸蔵・放出量を増加させる。したがって、前記炭素質物を含む負極を備えたりチウム二次電池は、容量、充放電効率、及びサイクル寿命が向上される。

【0045】また、前記硫黄の含有量が1,000ppm以下(0ppmを含む)の炭素質物は非水溶媒及びリチウムイオンと、硫黄または硫黄化合物との反応による非水溶媒の分解、及び電極反応の阻害を低減することが可能である。したがって、前記炭素質物を含む負極を備えたりチウム二次電池は充放電効率、及びサイクル寿命が向上される。

【0046】すなわち、炭素質物中の硫黄とリチウムイオンが反応した場合、LiS等の安定な基や、LiS等の化合物を生成する。このような基や化合物の生成により、前記リチウムは可逆的な吸蔵・放出反応に寄与しなくなると考えられる。また、LiSのような生成した化合物は六角網面層間の障害物となり、リチウムイオンの、スムーズな挿入を妨げると考えられる。

【0047】したがって、炭素質物の性能を阻害する硫黄含有量を1,000ppm以下にするか、全く含まないようにすることによって、リチウム二次電池の充放電効率及びサイクル寿命等を向上することができる。

【0048】(8) Fe、Niのような各種の金属元素の含有量が0~50ppm、ケイ素の含有量0~50ppm、酸素の含有量が0~500ppmである炭素質物。前記各不純物元素の含有量が前記範囲を越える炭素質物は、炭素層間にあるリチウムイオンが不純物元素と反応して消費され、電池反応に関与するリチウムが減少する恐れがある。

【0049】前記炭素質物は、0.5~100 $\mu\text{m}$ の長



さの範囲に90体積%以上が分布され、かつ平均繊維径が1~30 $\mu$ mの繊維形状を有するか、または1~100 $\mu$ mの粒径範囲に90体積%以上が分布され、かつ平均粒径が1~80 $\mu$ mの粒子形状を有することが好ましい。また、前記形状の炭素質物はN<sub>2</sub>ガス吸着のBET法による比表面積が0.1~100m<sup>2</sup>/gであることが好ましい。

【0050】前記形状の炭素質物は、負極を作製する際に充填密度を高くできる。また、前記形状の炭素質物は非水溶媒に対し活性な黒鉛結晶構造の崩れた炭素質物、あるいは無定型炭素の含有が減少でき、非水溶媒の還元分解を抑えることが可能になる。

【0051】特に、径が0.5 $\mu$ m以下の微細な繊維または粒子が5体積%以下しか含まない炭素質物は、黒鉛結晶構造の崩れた炭素質物あるいは無定型炭素がさらに減少され、非水溶媒の還元分解を低減することが可能になる。

逆に、前記粒度分布およびN<sub>2</sub>ガス吸着のBET法による比表面積が前記範囲を外れる炭素質物は、無定型炭素質物の含有及び黒鉛結晶構造の崩れた炭素質物の含有が多くなり、溶媒の還元分解が起こりやすくなる。また、炭素質物の充填量の高い負極を作製することが困難になる。

【0052】次に、前記(2-1)の炭素質物、つまり示差熱分析で700℃以上に発熱ピークを有し、X線回折による黒鉛構造の(101)回折ピークP<sub>101</sub>と(100)回折ピークP<sub>100</sub>の強度比P<sub>101</sub>/P<sub>100</sub>が0.7~2.2である炭素質物の製造方法を説明する。

【0053】i)まず、例えばコールタール、石油ピッチまたは合成ピッチを原料とし、1500℃~3000℃の高温で焼成することによりコークスまたは異方性を有するピッチを作る。

【0054】前記コールタール、石油ピッチまたは合成ピッチは、硫黄の含有量の少ないものを用いることが好ましい。このような原料を用いると、比較的低温の熱処理で黒鉛構造の格子中の欠陥が少ないコークスまたは異方性を有するピッチを得ることができる。特に、有機物の構成する芳香族縮合炭素内の炭素-硫黄の化学結合が少ないものを選択して用いることが好ましい。すなわち、前記芳香族縮合炭素内の炭素-硫黄の化学結合は硫黄原子が置換基の一部として存在するC-S結合に比べて切断され難く、硫黄の除去が難しい。したがって、芳香族縮合炭素内の炭素-硫黄の化学結合が少ない原料が好ましい。

【0055】前記コールタール、石油ピッチまたは合成ピッチは、窒素の含有量の少ないものが好ましい。また、コールタール、石油ピッチまたは合成ピッチ中の芳香族環にメチル炭素あるいはメチレン炭素などのアルキル側鎖その割合が少ないものほど黒鉛構造が発達し、X線回折による前記Laの値が大きい炭素質物が得られ

る。しかしながら、前記Laが100nmと大きすぎると、負極性能上、好ましくない。

【0056】前記異方性を有するピッチからは、繊維状炭素系材料、球状炭素系材料を得ることができる。特に、繊維状炭素系材料の中で短繊維状炭素系材料はコストが安く、また負極充填密度を高くすることができる利点を有する。

【0057】前記異方性を有するピッチは、異方性ピッチの純度が95体積%以上、より好ましく98体積%以上であることが望ましい。これは、不純物である等方性ピッチが多く含まれた異方性ピッチから抽出された前記繊維状炭素系材料、球状炭素系材料を後述する黒鉛化すると、黒鉛構造の崩れ、無定型炭素の発生の原因になる。しかしながら、異方性ピッチの量が高い異方性を有するピッチから抽出された前記繊維状炭素系材料、球状炭素系材料を熱処理温度が2800℃以上の高温で黒鉛化すると、黒鉛化が進み過ぎる。このため、前記異方性を有するピッチには1~2体積%程度の等方性ピッチを含んでもよい。

【0058】前記高純度異方性ピッチとしては、メソフェーズピッチが挙げられる。メソフェーズピッチから得られる前記繊維状炭素系材料、球状炭素系材料は例えば放射状、ラメラ状、あるいはブルクステラー型配向性を有する。特に、前記メソフェーズピッチから球状炭素系材料を得る場合は、コールタールからメソフェーズ球晶を抽出する際、粒径が0.5 $\mu$ m以下の微小のメソフェーズ球晶を除去する処理を行うことが有効である。また、抽出後に酸素雰囲気下で300~700℃で熱処理を行うことも有効である。このような処理によりメソフェーズ球晶に付着した微小メソフェーズ球晶、さらには表面に付着した余分な炭素成分が焼失して除去されるため、後述する炭素化、粉碎、黒鉛化処理により得られる炭素質物はリチウムイオンの吸蔵・放出反応の阻害が抑えられる。

【0059】ii)次いで、前記コークス、繊維状炭素系材料および球状炭素系材料から選ばれる少なくとも1種を熱処理して炭素化する。前記熱処理温度は、600~1900℃、より好ましくは800~1500℃にすることが望ましい。また、前記熱処理はアルゴン気流中で行うことが好ましい。さらに、熱処理時間は0.5時間~30時間の範囲にすることが好ましい。

【0060】iii)次いで、得られた前記炭素体を粉碎する。前記粉碎処理は、最終的に得られる炭素質物が粒子形状である場合には次のような条件で行うことが好ましい。すなわち、1~100 $\mu$ mの粒径範囲に90体積%以上が分布し、より好ましくは粒径が0.5 $\mu$ m以下の微細な粒子が5体積%以下分布し、かつ平均粒径が1~80 $\mu$ mになるように適切な粉碎条件を選択して粉碎を行うか、または粉碎後に篩分する。また、最終的に得られる炭素質物が繊維形状である場合には次のような条件

10

20

30

40

50

で行うことが好ましい。すなわち、 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$  の長さ範囲に 90 体積%以上が分布し、より好ましくは径が  $0.5 \mu\text{m}$  以下の微細な繊維が 5 体積%以下分布し、かつ平均繊維径が  $1 \sim 30 \mu\text{m}$  になるように適切な粉碎条件を選択して粉碎を行うか、または粉碎後に篩分する。前記粉碎及び篩分は、不活性雰囲気で行うことが好ましい。

【0061】iv) 次いで、前記粉碎化された炭素体を  $2000^\circ\text{C}$  以上の温度で熱処理することにより黒鉛化して前記した特性を有する炭素質物を製造する。前記黒鉛化処理は、前記炭素体を粉碎することにより生じた無定型炭素や黒鉛化度の少ない炭素を黒鉛化する作用を有する。

【0062】前記熱処理温度は、 $2000 \sim 3000^\circ\text{C}$  の温度範囲にすることが好ましい。また、前記熱処理はアルゴン気流中で行うことが好ましい。さらに、前記熱処理時間は 1 時間～30 時間の範囲であればよい。

【0063】なお、前記コークスを炭素化、粉碎、黒鉛化処理して、前記炭素質物を製造する場合には前記粉碎時にボールミルやジェットミルなどを用いて粒状または球状の粉末にすることが好ましい。

【0064】また、前述した硫黄などの不純物の少ない炭素質物を得るには、前記炭素質物の製造時に不純物の除去処理を行うことが好ましい。前記炭素質物から硫黄または硫黄化合物を除去するには、 $2000 \sim 3000^\circ\text{C}$ 、より好ましくは  $2300 \sim 2800^\circ\text{C}$  の温度で  $\text{CuCl}$ 、などのルイス酸や塩素ガスまたは金属ナトリウムを作用させて加熱処理する方法を採用することができる。前記加熱処理は、前記炭素化工程または黒鉛化工程と同時に進めても、或いは前記黒鉛化工程の後に別途行ってもよい。

【0065】また、前述した(1) および(2) の特性、つまり X 線回折による (002) 面の面間隔  $d_{002}$  が  $0.3360 \sim 0.3380 \text{ nm}$ 、a 軸方向の長さ  $L_a$  と c 軸方向の長さの比  $L_a/L_c$  が  $1.3 \sim 2.5$  で、 $L_a$  は  $20 \sim 100 \text{ nm}$  である炭素質物は、以下に説明する方法により製造される。

【0066】i) まず、前述した高純度異方性ピッチのうちメソフェーズピッチから得られる繊維状炭素系材料を用いる。前記メソフェーズピッチから繊維状炭素系材料を得るには、まずメソフェーズピッチを溶融ブロー法にて繊維長  $200 \sim 300 \mu\text{m}$  の短繊維に紡糸する。この際の紡糸条件は、最終的に得られる炭素質物の配向性、結晶構造を左右する。紡糸時のノズル形状、吐出速度、冷却速度、細化速度を適正に調節することにより、結晶のパラメータ、微細組織、配向性を制御することができる。紡糸後、不融化处理することにより繊維状炭素系材料を得る。

【0067】ii) 次いで、前記繊維状炭素系材料を熱処理して炭素体にする。前記熱処理により得られた繊維状

炭素体は、X 線回折による (002) 面の面間隔  $d_{002}$  は  $0.344 \sim 0.380 \text{ nm}$  であることが好ましい。前記面間隔  $d_{002}$  がこの範囲にある前記炭素体は後述する粉碎処理により容易に繊維長の短い繊維状炭素体にすることが可能である。なお、前記面間隔  $d_{002}$  が前記範囲を逸脱した繊維状炭素体は粉碎処理工程で縦方向（繊維長方向）に割れが生じ繊維長を短くすることが困難になる。

【0068】前記熱処理温度は  $600 \sim 1900^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $800 \sim 1500^\circ\text{C}$  である。前記熱処理は、アルゴン気流中に行うことが好ましい。前記熱処理時間は 0.5 時間～30 時間の範囲であればよい。

【0069】iii) 次いで、前記繊維状炭素体を粉碎処理する。前記粉碎処理は、最終的に得られる炭素質物が  $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$  の長さ範囲に 90 体積%以上が分布し、より好ましくは径が  $0.5 \mu\text{m}$  以下の微細な繊維が 5 体積%以下分布し、かつ平均径が  $1 \sim 30 \mu\text{m}$  になるように適切な粉碎条件を選択して粉碎を行うか、または粉碎後に篩分する。前記粉碎及び篩分は、不活性雰囲気で行うことが好ましい。

【0070】iv) 次いで、前記粉碎化処理が施された繊維状炭素体を  $2000^\circ\text{C}$  以上、好ましくは  $2000^\circ\text{C} \sim 3000^\circ\text{C}$ 、より好ましくは  $2600 \sim 3000^\circ\text{C}$  の温度で熱処理して黒鉛化することによって前述した特性を有する繊維状炭素質物を製造する。

【0071】前記黒鉛化のための熱処理は、アルゴンガス気流中に行うことが好ましい。熱処理時間は 0.5 時間～30 時間の範囲であればよい。

## (2-2) 炭素質物

この炭素質物は、示差熱分析で  $700^\circ\text{C}$  以上に発熱ピークを有し、X 線回折により得られる (110) 面の回折ピークによる黒鉛構造の a 軸方向の結晶子の平均長さ  $L_a$  が  $20 \sim 100 \text{ nm}$  であり、硫黄含有率が  $1000 \text{ ppm}$  以下 ( $0 \text{ ppm}$  を含む) のものである。

【0072】前記炭素質物は、示差熱分析による発熱ピークが  $700^\circ\text{C}$  以上であることが必要である。前記示差熱分析による発熱ピークは、好ましくは  $800^\circ\text{C}$  以上、さらに好ましくは  $840^\circ\text{C}$  以上である。示差熱分析による発熱ピークの値は、炭素質物の炭素-炭素間の結合力の尺度となるものである。この範囲に発熱ピークを有する炭素質物は、黒鉛構造が適度に発達しており、黒鉛構造における六角網面層の層間にリチウムイオンが可逆的に吸蔵・放出される性質を示す。また、非水溶媒に対し活性な無定型炭素が少ない炭素質物であると考えられる。なお、示差熱分析による発熱ピークが  $700^\circ\text{C}$  未満の炭素質物は前述した炭素質物 (2-1) で説明したのと同様な理由で負極材料として好ましくない。

【0073】また、前記炭素質物は X 線回折により得られる (110) 面の回折ピークによる黒鉛構造の a 軸方向の結晶子の平均長さ  $L_a$  が  $20 \sim 100 \text{ nm}$ 、より好

10

20

30

40

50



ましくは40～80nmであることが必要である。なお、炭素質物の黒鉛構造におけるa軸面の形状は長方形であることが好ましい。

【0074】前記範囲のLaを有する炭素質物は、黒鉛構造が適度に発達しており、かつ結晶子のa軸方向の長さが適度であるため、リチウムイオンが六角網面層の層間に拡散しやすくなる。また、前記構成の炭素質物はリチウムイオンの出入りするサイトが多くなり、リチウムイオンがより多く吸蔵・放出できる性質を示す。なお、前記Laが前記範囲から逸脱する炭素質物は前述した炭素質物(2-1)で説明したのと同様な理由で負極材料として好ましくない。

【0075】さらに、前記炭素質物は硫黄の含有量が0～1,000ppmであることが必要である。前記範囲の硫黄を含むかまたは硫黄を含まない炭素質物は、リチウムイオンの吸蔵・放出量が増加され、かつ非水溶媒の還元分解を低減する。

【0076】これは、示差熱分析で700℃以上に発熱ピークを示す黒鉛構造がある程度発達した炭素質物においては、硫黄の含有量が1,000ppm以下(0ppmを含む)であると、黒鉛構造の欠陥が少なく、結果として黒鉛構造の崩れが生じ難く、かつリチウムイオンの吸蔵・放出量を増加させる。また、前記硫黄の含有量が1,000ppm以下(0ppmを含む)の炭素質物は非水溶媒及びリチウムイオンと、硫黄または硫黄化合物との反応による非水溶媒の分解、及び電極反応の阻害を低減することが可能である。なお、前記硫黄が1000ppmを越えて含有量炭素質物は前述した炭素質物(2-1)で説明したのと同様な理由で負極材料として好ましくない。

【0077】前記炭素質物は、Fe、Niのような各種の金属元素の含有量が0～50ppm、ケイ素の含有量0～50ppm、酸素の含有量が0～500ppmであることを許容する。

【0078】前記炭素質物としては、特に硫黄の含有量の少ない高純度な原料から黒鉛化したグラファイト、また、硫黄の含有量の少ない高純度な石油ピッチ、コールタール、重質油、合成ピッチ、合成高分子、有機樹脂などを原料として、黒鉛化あるいは炭素化したコークス、炭素繊維、球状炭素体、樹脂焼成体、気相成長炭素体などが挙げられる。

【0079】(2-3)炭素質物

この炭素質物は、示差熱分析で700℃以上に発熱ピークを有し、各金属元素の含有量がそれぞれ0～50ppm、ケイ素の含有量が0～50ppm、窒素の含有量が0～1000ppm、硫黄の含有量が0～1000ppmのものである。

【0080】前記炭素質物は、示差熱分析による発熱ピークが700℃以上であることが必要である。前記示差熱分析による発熱ピークは、好ましくは800℃以上、

さらに好ましくは840℃以上である。前記示差熱分析による発熱ピークの値は、炭素質物の炭素-炭素間の結合力の尺度となるものである。この範囲に発熱ピークを有する炭素質物は、黒鉛構造が適度に発達しており、黒鉛構造における六角網面層の層間ヘリチウムイオンが可逆的に吸蔵・放出される性質を示す。また、非水溶媒に対し活性な無定型炭素が少ない炭素質物であると考えられる。なお、示差熱分析による発熱ピークが700℃未満の炭素質物は前述した炭素質物(2-1)で説明したのと同様な理由で負極材料として好ましくない。

【0081】また、前記炭素質物はFe、Niのような各種の金属元素の含有量が0～50ppm、ケイ素の含有量0～50ppm、酸素の含有量が0～500ppm、硫黄の含有量が0～1000ppmであることが必要である。

【0082】前記範囲の硫黄を含むかまたは硫黄を含まない炭素質物は、リチウムイオンの吸蔵・放出量が増加され、かつ非水溶媒の還元分解を低減する。なお、前記硫黄が1000ppmを越えて含有量炭素質物は前述した炭素質物(2-1)で説明したのと同様な理由で負極材料として好ましくない。

【0083】前記硫黄を除く各不純物元素の含有量が前記範囲を越える炭素質物は、炭素層間にあるリチウムイオンが不純物元素と反応して消費され、電池反応に関与するリチウムが減少する。

【0084】このような炭素質物としては、高純度のピッチ系原料、具体的にはコールタール、石油ピッチ、または合成ピッチを約800℃～約2000℃で熱処理して得られるコークス、樹脂焼成体、または同原料を約2000℃～約3000℃の温度で熱処理して得られる黒鉛化物やグラファイトが挙げられる。好ましくはメソフェーズピッチから得られるメソフェーズ小球体、またはメソフェーズピッチ系炭素繊維を約800℃～約2000℃で炭素化した炭素質物、もしくは約2000℃～約3000℃で黒鉛化した炭素質物を含む負極を備えたりチウム二次電池は、優れた容量、充放電効率、サイクル寿命を有する。

【0085】3)非水電解液の構成

前記容器1内に収容される前記非水電解液は、非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される。

【0086】前記非水溶媒としては、(a)エチレンカーボネート(EC)およびプロピレンカーボネート(PC)から選ばれる少なくとも1種以上の溶媒10～80体積%とジエトキシエタン、鎖状カーボネートおよびアセトニトリルから選ばれる少なくとも1種以上の溶媒20～90体積%との混合溶媒、(b)γ-ブチロラクトン(γ-BL)10～80体積%と環状カーボネート、鎖状カーボネート、ジエトキシエタン、環状エーテルおよびアセトニトリルから選ばれる少なくとも1種以上の溶媒20～90体積%とを混合溶媒、が使用され

る。

【0087】前記混合溶媒(a)に用いられる前記鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート(DMC)またはジエチルカーボネート(DEC)が好ましい。前記混合溶媒(a)中のEC、PC(第1成分)の配合量を10~80体積%に限定した理由は、前記第1成分の量が前記範囲を逸脱すると、非水電解液の導電率の低下と負極の充放電効率の低下を招き、電池の容量とサイクル寿命が低下するからである。

【0088】前記混合溶媒(b)に用いられる前記環状カーボネートとしては、ECまたはPCが好ましい。前記鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート(DMC)またはジエチルカーボネート(DEC)が好ましい。

【0089】前記混合溶媒(b)中の $\gamma$ -BL(第1成分)の配合量を10~80体積%に限定した理由は、前記第1成分の量が前記範囲を逸脱すると、非水電解液の導電率の低下と負極の充放電効率の低下を招き、電池の容量とサイクル寿命が低下するからである。

【0090】前記非水電解液に含まれる電解質は、式 $Li(C_nX_{2n+1}Y)_2N$ (ただしXはハロゲン、nは1~4の整数、YはCO基またはSO<sub>2</sub>基を示す)で表されるイミド系リチウム塩が使用される。前記イミド系リチウム塩としては、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム $[Li(CF_3SO_2)_2N]$ 、ビストリフルオロメチルアセチルイミドリチウム $[Li(CF_3CO)_2N]$ がある。これらのイミド系リチウム塩は、高い導電率を有する。

【0091】前記非水電解液は、前記イミド系リチウム塩(電解質)を非水溶媒に対して0.1モル/1~3.0モル/1の量を溶解することにより調製される。前記非水電解液中に存在する主な不純物としては、水分と、有機過酸化物(例えばグリコール類、アルコール類、カルボン酸類)、ハロゲン化物、硫酸化物、窒化物、重金属などが挙げられる。これらの不純物は、負極等に悪影響を及ぼすことからできるだけ低減されることが好ましい。特に、水分は50ppm以下、有機過酸化物は1000ppm以下にすることが好ましい。このような非水電解液中の不純物量の低減により負極の充放電効率が高められ、サイクル寿命が向上される。

【0092】

【作用】本発明に係わるリチウム二次電池は、ECおよびPCから選ばれる少なくとも1種以上の溶媒10~80体積%とジエチルアセタン、鎖状カーボネートおよびアセトニトリルから選ばれる少なくとも1種以上の溶媒20~90体積%とを混合した非水溶媒に式 $Li(C_nX_{2n+1}Y)_2N$ (ただしXはハロゲン、nは1~4の整数、YはCO基またはSO<sub>2</sub>基を示す)で表されるイミド系リチウム塩を0.1モル/1~3モル/1溶解した非水電解液を備えるため、優れた高温作動性能、貯蔵性

能、レート特性およびサイクル寿命を有する。

【0093】すなわち、前記組成の非水電解液は高い導電率を有する。また、前記非水電解液は負極材料であるリチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物、カルコゲン化合物、軽金属またはリチウム金属に対する安定性に優れ、かつ正極材料である $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ を用いて4Vの高電圧を取り出す際に安定である。さらに、前記混合溶媒と前記イミド系リチウム塩との反応性が低いために、これらからなる非水電解液は高温時において優れた化学的安定性を有する。したがって、前記組成の非水電解液を備えるリチウム二次電池は優れた高温作動性能、貯蔵性能、レート特性およびサイクル寿命を有する。

【0094】また、本発明に係わる別のリチウム二次電池は $\gamma$ -ブチロラクトン10~80体積%と環状カーボネート、鎖状カーボネート、ジエチルアセタン、環状エーテルおよびアセトニトリルから選ばれる少なくとも1種以上の溶媒20~90体積%とを混合した非水溶媒に式 $Li(C_nX_{2n+1}Y)_2N$ (ただしXはハロゲン、nは1~4の整数、YはCO基またはSO<sub>2</sub>基を示す)で表されるイミド系リチウム塩を0.1モル/1~3モル/1溶解した非水電解液を備えるため、優れた高温作動性能、貯蔵性能、レート特性およびサイクル寿命を有する。

【0095】すなわち、前記組成の非水電解液は前述したEC、PCを第1成分とする混合溶媒を含む非水電解液に比べてさらに高い導電率を有する。これは、混合溶媒中の第1成分として $\gamma$ -BLを用いたためである。また、前記非水電解液は負極および正極に対して優れた安定性を有する。さらに、前記混合溶媒中の $\gamma$ -BLと前記イミド系リチウム塩との反応性が非常に低いために、これらからなる非水電解液は高温(45℃以上)時に極めて優れた化学的安定性を有する。したがって、前記組成の非水電解液を備えるリチウム二次電池は前述したEC、PCを第1成分とする混合溶媒を含む非水電解液を用いた二次電池に比べてさらに優れた高温作動性能、貯蔵性能、レート特性およびサイクル寿命を有する。

【0096】さらに、前述した(2-1)~(2-3)の特性を有するリチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物を含む負極は、リチウムイオンの急速な吸蔵・放出を図ることができるため、ハイレート(急速充放電)性能が大幅に向上された二次電池を得ることができる。また、前記負極と前述した非水電解液とを組み合わせると、正極、負極の充放電効率が大幅に向上してサイクル寿命を長くすることができる。これは、前記非水電解液中で前記炭素質物表面に生成する有機皮膜の成長を抑制し、かつ前記皮膜の抵抗値が小さいため、リチウムイオンの吸蔵・放出の可逆性が高まることによるものと考えられる。

【0097】さらに、負極材料として前述したリチウムイオンを吸蔵・放出するカルコゲン化合物を用いれば、電池電圧が低下するものの、負極容量が大きくなるため、電池容量を増大させることができる。しかも、リチウムイオンの前記負極中での拡散速度を大きくできるため、ハイレート性能を著しく向上することができる。

【0098】

【実施例】以下、本発明を前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を参照して詳細に説明する。

実施例1

まず、リチウムコバルト酸化物 ( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0.8 \leq x \leq 1$ )) 粉末 91 重量%、アセチレンブラック 3.5 重量%、グラファイト 3.5 重量%およびエチレンプロピレンジエンモノマー粉末 2 重量%にトルエンを加えて混合し、この混合物を厚さ  $30 \mu\text{m}$  のアルミニウム箔からなる集電体に塗布した後プレスすることにより正極を作製した。

【0099】また、メソフェーズピッチを原料としたメソフェーズ炭素繊維をアルゴン雰囲気下で  $1000^\circ\text{C}$  にて熱処理し炭素化した後、平均粒径  $25 \mu\text{m}$ 、粒度分布で  $1 \sim 80 \mu\text{m}$  に 90 体積%が存在するように、かつ粒径  $0.5 \mu\text{m}$  以下の粒子が 4 % 以下になるように適度に粉碎した後、アルゴン雰囲気下で  $3000^\circ\text{C}$  にて黒鉛化することにより炭素質物を製造した。

【0100】得られた炭素質物質は、平均粒径  $25 \mu\text{m}$  の黒鉛化炭素粉末であり、粒度分布で  $1 \sim 80 \mu\text{m}$  に 90 体積%が存在し、粒径が  $0.5 \mu\text{m}$  以下の粒子の粒度分布は 0 体積%であった。また、前記炭素質物質は  $\text{N}_2$  ガス吸着 BET 法による比表面積が  $3 \text{m}^2/\text{g}$  であった。

【0101】前記炭素質物質について X 線回折により各種パラメータを半価幅中点法で測定したところ、 $P_{101}/P_{100}$  の値は 1.5 であった。 $d_{002}$  は、 $0.3368 \text{nm}$  であった。また、示差熱分析による発熱ピークは、 $810^\circ\text{C}$  であった。

【0102】次いで、前記炭素質物質 96.7 重量%をスチレンブタジエンゴム 2.2 重量%およびカルボキシメチルセメロース 1.1 重量%と共に混合し、これを集電体としての銅箔に塗布し、乾燥することにより負極を作製した。

【0103】前記正極、ポリプロピレン製多孔質フィルムからなるセパレータおよび前記負極をそれぞれこの順序で積層した後、前記負極が外側に位置するように渦巻き状に巻回して電極群を作製した。

【0104】さらに、電解質としてのビストリフルオロメチルスルホンリイミドリチウム [ $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ] をエチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC) およびジエチルカーボネート (DEC) の混合溶媒 (混合体積比率 40:20:40) に 1.0 モル/l 溶解して非水電解液を調製した。

【0105】前記電極群及び前記電解液をステンレス製の有底円筒状容器内にそれぞれ収納して前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

実施例2

非水溶媒としてエチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC) およびジメチルカーボネート (DMC) の混合溶媒 (混合体積比率 50:10:40) を用いた以外、実施例1と同様な構成で前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

10 【0106】実施例3

非水溶媒としてエチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC) およびアセトニトリル (AN) の混合溶媒 (混合体積比率 40:20:40) を用いた以外、実施例1と同様な構成で前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【0107】実施例4

非水溶媒としてエチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ジメチルカーボネート (DMC) およびジエチルカーボネート (DEC) の混合溶媒 (混合体積比率 40:10:25:25) を用いた以外、実施例1と同様な構成で前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【0108】実施例5

非水溶媒として  $\gamma$ -ブチロラクトン ( $\gamma$ -BL)、エチレンカーボネート (EC) およびプロピレンカーボネート (PC) の混合溶媒 (混合体積比率 50:15:35) を用いた以外、実施例1と同様な構成で前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【0109】実施例6

30 以下に示す炭素質物質及び非水電解液を用いた以外、実施例1と同様な構成で前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【0110】まず、メソフェーズピッチを原料とした炭素繊維をアルゴン雰囲気下で  $800^\circ\text{C}$  にて熱処理し炭素化した後、平均粒径  $20 \mu\text{m}$ 、粒度分布で  $1 \sim 80 \mu\text{m}$  に 90 体積%が存在するように適度に粉碎することにより炭素質物を製造した。得られた炭素質物質は、 $\text{N}_2$  ガス吸着 BET 法による比表面積が  $5 \text{m}^2/\text{g}$ 、X 線回折による  $d_{002}$  は  $0.360 \text{nm}$ 、示差熱分析による発熱ピークは  $690^\circ\text{C}$  であった。

40

【0111】非水電解液は、 $\gamma$ -ブチロラクトン ( $\gamma$ -BL)、エチレンカーボネート (EC) およびジエトキシエタン (DEE) の混合溶媒 (混合体積比率 20:50:30) を用いた以外、前記実施例1と同様な組成を有する。

【0112】実施例7

実施例6と同様な炭素質物および非水溶媒として  $\gamma$ -ブチロラクトン ( $\gamma$ -BL)、エチレンカーボネート (EC) および 2-メチルテトラヒドロフラン (2MeTHF) の混合溶媒 (混合体積比率 30:50:20) を用

50

いた以外、実施例 1 と同様な構成で前述した図 1 に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

#### 【0113】実施例 8

実施例 6 と同様な炭素質物および非水溶媒として  $\gamma$ -ブチロラクトン ( $\gamma$ -BL)、エチレンカーボネート (EC) およびアセトニトリル (AN) の混合溶媒 (混合体積比率 20 : 50 : 30) を用いた以外、実施例 1 と同様な構成で前述した図 1 に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

#### 【0114】実施例 9

非水電解液としてビストリフルオロメチルアセチルイミドリチウム [ $\text{Li}(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{N}$ ] をエチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC) およびジエチルカーボネート (DEC) の混合溶媒 (混合体積比率 60 : 10 : 30) に 1.0 モル/l 溶解したものをを用いた以外、実施例 1 と同様な構成で前述した図 1 に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

#### 【0115】実施例 10

負極材料として二硫化チタンを、非水電解液として  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$   $\gamma$ -ブチロラクトン ( $\gamma$ -BL)、エチレンカーボネート (EC) およびアセトニトリル (AN) の混合溶媒 (混合体積比率 20 : 50 : 30) に 1.0 モル/l 溶解したものをを用いた以外、実施例 1 と同様な構成で前述した図 1 に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

#### 【0116】実施例 11

負極をアルミニウムマンガン合金により形成した以外、実施例 1 と同様な構成で前述した図 1 に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

#### 【0117】比較例 1

非水電解液として六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) をエチレンカーボネート (EC) および  $\gamma$ -ブチロラクトン ( $\gamma$ -BL) の混合溶媒 (混合体積比率 50 : 50) に 1.0 モル/l 溶解したものをを用いた以外、実施例 1 と同様な構成で前述した図 1 に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

#### 【0118】比較例 2

非水電解液として六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) をエチレンカーボネート (EC) およびジエトキシエタン (DME) の混合溶媒 (混合体積比率 50 : 50) に 1.0 モル/l 溶解したものをを用いた以外、実施

例 1 と同様な構成で前述した図 1 に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

#### 【0119】比較例 3

非水電解液として六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) をエチレンカーボネート (EC) およびアセトニトリル (AN) の混合溶媒 (混合体積比率 50 : 50) に 1.0 モル/l 溶解したものをを用いた以外、実施例 1 と同様な構成で前述した図 1 に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

10 【0120】得られた本実施例 1~11 および比較例 1~3 のリチウム二次電池について、45℃の温度下にて充電電流 500mA で 4.2V まで 3 時間の充電をし、2.7V まで 1A のハイレート電流で放電する充放電を繰り返し行い、各電池の放電容量とサイクル寿命をそれぞれ測定した。その結果を図 2 に示す。

【0121】図 2 から明らかなように本実施例 1~11 のリチウム二次電池は、比較例 1~3 の電池に比べてハイレートの放電においても容量が高く、かつサイクル寿命が格段に向上されることがわかる。

20 【0122】なお、常温 (25℃) における同様な充放電を繰り返し試験において、実施例 1~11 のリチウム二次電池は比較例 1~3 の電池に比べて高容量で長寿命であった。

【0123】なお、前記実施例では円筒形リチウム二次電池に適用した例を説明したが、角形リチウム二次電池にも同様に適用できる。また、前記電池の容器内に収納された電極群は渦巻き形に限らず、正極、セパレータおよび負極をこの順序で複数積層した形態にしてもよい。

#### 【0124】

30 【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば高温での使用においても高容量でサイクル寿命の優れたリチウム二次電池を提供できる。

#### 【図面の簡単な説明】

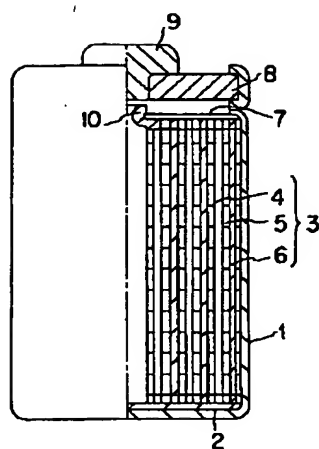
【図 1】本発明に係わる円筒型リチウム二次電池を示す部分断面図。

【図 2】本発明の実施例 1~11 および比較例 1~3 のリチウム二次電池における充放電サイクルと放電容量との関係を示す特性図。

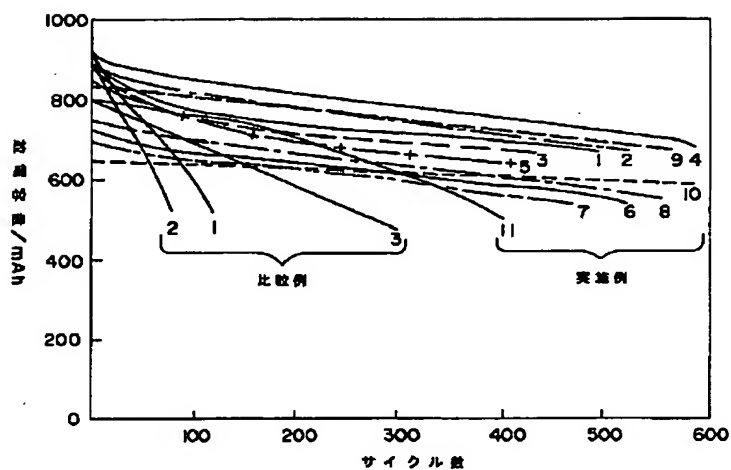
#### 【符号の説明】

40 1…容器、3…電極群、4…正極、6…負極、8…封口板。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平5-211070 (J P, A)  
 特開 平5-74491 (J P, A)  
 特開 平5-129018 (J P, A)  
 特開 平6-275321 (J P, A)  
 特開 平6-318459 (J P, A)  
 マテリアル・データベース編集委員会  
 編, マテリアル・データベース—無機材  
 料—, 日本, 日刊工業新聞社, 1989年1  
 月25日, 初版, P715-717

(58)調査した分野(Int. Cl.<sup>7</sup>, D B名)  
 H01M 10/40  
 H01M 4/00 - 4/62